Über

p-Trianisyl- und p-Triphenetylstibin

und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Carl Löloff

aus Schwerin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0068

Einleitung.

Schon Löwig und Schweizer[1] war es im Jahre 1850 gelungen, durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodäthyl das Antimontriäthyl als erste organische Antimonverbindung darzustellen. Im Jahre darauf wurde von Landolt[2] auf gleiche Weise auch das Antimontrimethyl erhalten, und später die nach derselben Methode dargestellten Antimonamyle von Berlé,[3] von Cramer[4] und von Scheibler[5] näher untersucht.

Die erhaltenen Antimonverbindungen besassen die Eigenschaft, leicht Halogene und Jodalkyle zu addieren und sich mit Sauerstoff und Schwefel zu Oxyden resp. Sulfiden zu vereinigen.

---

[1]) Annalen 75. 315.
[2]) Daselbst 78. 91 und 84. 44.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 65. 385.
[4]) Jahresber. f. Chem. u. s. w. 1885. 590.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 64. 505.

Das an organische Reste gebundene Antimon zeigte somit das lebhafte Bestreben, aus seiner Dreiwertigkeit herauszutreten, sich zu sättigen, indem es Körper von dem Typus eines Antimonpentachlorids bildete.

Die Zahl der bekannten Antimonverbindungen blieb aber immerhin nur eine sehr geringe und beschränkte sich auf solche der aliphatischen Reihe.

Erst durch die von Michaelis und Gleichmann[1] angegebene und von Michaelis und Reese[2] verbesserte und verallgemeinerte Methode wurde es ein Leichtes, nicht nur Antimon, sondern auch die weiteren Elemente der Stickstoffgruppe, wie Phosphor und Arsen, in aromatische Radikale einzuführen. Michaelis und seine Schüler sind seitdem eifrig mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftigt gewesen und haben eine Reihe hochinteressanter Körper dargestellt.

Es sei mir gestattet, in kurzen Zügen einen Überblick zu geben über die bis jetzt bekannten aromatischen Antimonverbindungen.

Im Jahre 1885 erhielten Michaelis und Reese[3] durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Antimontrichlorid und Brombenzol in Benzol das Triphenylstibin als einen sehr beständigen Körper. Als Nebenprodukte entstanden bei der Umsetzung in grösserer Menge Triphenylstibinchlorid und in geringerer Menge auch Diphenylstibinchlorid. Ersteres konnte

---

[1]) Berichte XV. 2876.
[2]) Berichte XV. 1600.
[3]) Annalen 233. 39 Berichte XIX. 3. 344.

durch weitere Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu Triphenylstibin reduziert werden.

Jodmethyl wirkte auf das Stibin nicht ein, und bei dem Versuche, das Quecksilberchloriddoppelsalz darzustellen, wie dies beim Triphenylphosphin und beim Triphenylarsin noch leicht möglich ist, trat eine Umsetzung entsprechend folgender Gleichung ein:

$$(C_6H_5)_3Sb + 3HgCl_2 = SbCl_3 + 3Hg\begin{matrix}Cl\\C_6H_5.\end{matrix}$$

Sehr reaktionsfähig jedoch, im Gegensatz zu den Phosphinen und Arsinen, erwies sich das Triphenylstibin in seinem Verhalten gegenüber den Halogenen, denn schon in alkoholischer Lösung, mit Kupferchlorid resp. Eisenchlorid zusammengebracht, erfolgte die Bildung von Triphenylstibinchlorid unter gleichzeitiger Reduktion der beiden anorganischen Chloride zu dem entsprechendem Chlorür.

Aus einer Triphenyltsibinlösung in Petroläther fielen auf Zusatz von Chlor, Brom und Jod die Halogenadditionsprodukte heraus, als wohlcharakterisierte und und beständige Körper. Durch Behandlung der Halogenverbindungen des Triphenylstibins mit alkoholischem Alkali wurde das Hydroxyd gebildet. Aus letzterem konnte durch einfaches Auflösen in heisser Salpetersäure, ja selbst durch Auflösen des reinen Stibins in heisser, rauchender Salpetersäure, leicht das Dinitrat in Blättchenform erhalten werden. Versuche, das Sulfid darzustellen, ergaben kein Resultat.

Wie bereits erwähnt, war bei der Darstellung des Stibins eine kleine Menge von Diphenylstibinchlorid als

Nebenprodukt entstanden. Indem nun Michaelis und Reese die Quantität des anzuwendenden Natriums auf ein Drittel reduzierten, vergrösserten sie zugleich die Ausbeute der gewünschten Diphenylverbindung. Durch Extrahieren mit heisser Salzsäure, in der das Diphenylstibinchlorid löslich war, wurde es in reinem Zustande erhalten. Es besass die Fähigkeit, mit einem Molekül H_2O zu krystallisieren. Ein anderer Versuch, der analog der Bildung des Diphenylarsinchlorürs vorgenommen wurde, also durch Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid im Schiessrohr, ergab bei niedriger Temperatur keine Einwirkung, dagegen bei höherer (300°) die Entstehung von Diphenyl.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Diphenylstibinchlorid fiel die Diphenylstibinsäure als ein weisser Niederschlag aus. Sie bildete nur eine schwache Säure und wurde durch Behandlung mit Salzsäure wieder ins Chlorid übergeführt.

In gleicher Weise wie das Triphenylstibin stellten darauf Michaelis und Genzken[1] die drei isomeren Tritolylstibine dar. Sie erhielten das p-Tritolylstibin in Rhomboëdern mit einem Schmelzpunkte von 127—128°. Mit Quecksilberchlorid trat dasselbe leicht zu einem Doppelsalze zusammen, das, mit Alkohol erhitzt, sich unter Bildung von p-Tolylquecksilberchlorid zersetzte. Als weitere Derivate wurden das Chlorid, das Bromid und das Jodid erhalten. Letzteres ging leicht beim Umkrystallisieren aus feuchten Lö-

[1]) Annalen 242. 164. Berichte XVII. 924.

sungen in Oxyjodid über. Durch Umsetzung der Halogenderivate mit alkoholischem Alkali entstand das Oxyd. Letzteres, in Eisessig gelöst, wurde dadurch zu einem basisch essigsauren Salze umgewandelt.

Die isomere m-Verbindung besass einen Schmelzpunkt von 67—68°. Auch die von dieser abgeleiteten Derivate zeigten gegenüber den entsprechenden Körpern der Para-Verbindung sämtlich einen niedrigeren Schmelzpunkt. Das m-Tritolylstibinquecksilberchlorid zersetzte sich gleichfalls beim Kochen mit Alkohol unter Bildung des m-Tolylquecksilberchlorids. Mit den Halogenen vereinigte sich das m-Tolylstibin leicht zu den entsprechenden Additionsprodukten. Das Oxyd entstand auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung des Bromids. Eisessig führte das Oxyd über in ein basisch-essigsaures m-Tritolylstibinoxyd.

Während ein Sulfid bei der isomeren p-Verbindung nicht zu erhalten war, denn sowohl die Halogenadditionsprodukte, als auch das Oxyd wurden durch H_2S zu dem Tritolylstibin reduziert, so ging dagegen unter gleicher Behandlung die meta-Verbindung glatt in das Sulfid über.

Das von Michaelis nnd Genzken[1] wegen der derzeitigen Schwierigkeit der Reindarstellung des o-Bromtoluols nicht ganz rein erhaltene o-Tritolylstibin unterlasse ich in den Kreis meiner Betrachtung

[1]) Annalen 242. 176.

mithineinzuziehen, da in letzter Zeit von Dahlke[1] die o-Verbindung in reinem Zustande dargestellt worden ist. Das von diesem erhaltene, in Prismen krystallisierende o-Tritolylstibin zeigte einen Schmelzpunkt von 105°. Das Chlorid, das Bromid und das Jodid schmolzen unter Zersetzung.

Das in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhaltene o-Tritolylquecksilberchlorid hatte gleichfalls die Eigenschaft, unter Zersetzung zu schmelzen. Ein Sulfid war bei der o-Verbindung nicht existenzfähig.

In Gemeinschaft mit der Darstellung des entsprechenden Phosphins und Arsins unternahm Karchowski[2] die Untersuchung des Tripseudocumylstibins. Die fein krystallinisch erhaltene Verbindung schmolz bei 220°. Von den drei möglichen Halogenverbindungen wurde nur das Bromid dargestellt. Beim Kochen des letzteren mit alkoholischer Natronlauge trat die Bildung eines Hydroxyds ein, das auf 120° erhitzt unter Wasserabgabe in das Oxyd überging. Sowohl das Oxyd, als auch das Hydroxyd waren amorphe Körper. Ein Sulfid, wie die Versuche ergaben, wurde nicht gebildet.

Nach der Methode von Michaelis und Reese erhielt Heine[3] das m-Trixylylstibin. Dasselbe bildete filzartige Nädelchen vom Schmelzpunkte 155°. Als wohlkrystallisierende Körper entstanden bei der Be-

---

[1]) Dissertation Rostock 1896.
[2]) Dissertation Rostock 1891.
[3]) Dissertation Rostock 1892.

handlung mit den Halogenen die einzelnen Additionsprodukte. Aus dem Bromid konnte leicht nach dem üblichen Verfahren das Oxyd des m-Trixylylstibins gewonnen werden. Das Sulfid wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heisse alkoholische Lösung des m-Trixylylstibinchlorids erhalten.

Wurde eine alkoholische Lösung des reinen Stibins mit Sublimat versetzt, so fiel das Quecksilberchloriddoppelsalz als ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

In Anschluss an das m-Trixylylstibin wurde von Schaeuble[1] das isomere p-Trixylylstibin einer näheren Untersuchung unterzogen. Derselbe fand den Schmelzpunkt der p-Verbindung bei 172°. Im Gegensatz zu dem m-Trixylylstibin verbindet sich die p-Vereinigung mit Schwefel nicht. Auch mit Quecksilberchlorid trat keine Vereinigung ein, sondern es erfolgte eine Zersetzung unter Bildung von p-Xylylquecksilberchlorid. Von den Halogenderivaten wurde nur das Chlorid und das Bromid dargestellt. Das Bromid liess sich mit alkoholischer Kalilauge leicht in das Oxyd überführen.

Von Dahlke[2] wurde im Jahre 1896 auch das Triäthylbenzylstibin erhalten, jedoch musste infolge des geringen vorliegenden Materials von einer näheren Untersuchung abgesehen werden, immerhin aber konnte

---

[1]) Dissertation Rostock 1895.
[2]) Dissertation Rostock 1896.

die erwartete Additionsfähigkeit den Halogenen gegenüber konstatiert werden. Das p-Triäthylbenzylstibin schmolz bei 148°.

Das gleichfalls von diesem Chemiker dargestellte p-Tricumylstibin mit einem Schmelzpunkt von 162° krystallisierte in monoklinen Prismen. Aus der Lösung des Stibins in Petroläther konnten auf Zusatz der Halogene die entsprechenden Additionsprodukte leicht herausgefällt werden. Die Schmelzpunkte des Bromids und des Chlorids lagen verhältnismässig hoch. Während derjenige des Chlorids über 360° lag, zeigte das Bromid einen solchen von 283°. Das erhaltene Doppelsalz des Quecksilberchlorids erweichte unter Zersetzung bei 285°. Ein Sulfid konnte nicht erhalten werden.

Die Versuche von Dahlke p-Bromstyroldibromid und α-Bromnaphtalin auf Antimontribromid und Natrium einwirken zu lassen, um zu den entsprechenden Stibinen zu gelangen, ergaben negative Resultate. Bei p-Bromstyroldibromid erfolgte überhaupt keine Einwirkung, bei α-Bromnaphtalin jedoch nur insofern, als dass das ursprüngliche, reine Naphtalin wieder zurückgebildet wurde.

Weitere Stibine mit Radikalen der aromatischen Reihe, als die soeben angeführten, sind bis jetzt nicht bekannt.

Von dem Herrn Professor Dr. A. Michaelis wurde mir nun die Aufgabe zuteil, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Antimonverbindungen zu liefern und, als Analogen zu dem bereits

von Hilbenz[1] dargestellten p-Trianisylarsin und p-Triphenethylarsin, die Darstellung des p-Trianisylstibins und diejenige des p-Triphenetylstibins zu verzuchen und gleichzeitig auch einige Derivate derselben darzustellen.

[1]) Dissertation Rostock 1895.

Experimenteller Teil.

p-Trianisylstibin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}\right\rangle Sb.$$

Das zur Darstellung des Trianisylstibins erforderliche p-Bromanisol wurde nach Angabe von Michaelis und Weitz[1] in folgender Weise erhalten: 200 gr Anisol wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und, um die sich bei der Einwirkung bildende Bromwasserstoffsäure aufzunehmen, wurde diese Lösung mit der nötigen Menge Wasser überschichtet. Alsdann wurde unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln in kleinen Portionen die berechnete Menge Brom hinzugefügt, mit Hülfe des Scheidetrichters die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt, mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt und durch Zusatz von Chlorcalcium und Kal. carbonic. die Flüssigkeit getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes wurde durch fraktionierte Destillation das zwischen

[1]) Berichte XX. 1. 48.

215—220° übergehende Bromanisol rein erhalten. Es stellte eine klare, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die in brauner Flasche aufbewahrt und zur dauernden Neutralisation mit einigen Stücken Kal. carbonic. versetzt wurde.

Die Darstellung des p-Trianisylstibins erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden.

I. Durch Einwirkung einer Natrium-Antimon-Legierung auf das p-Bromanisol bei höherer Temperatur.

II. Nach dem von Michaelis und Reese[1] angegebenen Verfahren zur Gewinnung der aromatischen Verbindungen der Stickstoffgruppe, nämlich aus p-Bromanisol, Natrium und Antimontrichlorid.

Die für die erste Methode erforderliche Legierung wurde hergestellt in einem hessischen Tiegel, der in einem Koaksofen erhitzt wurde. Um die Oxydation des Antimons möglichst zu vermeiden, wurde das Antimon nicht eher in den Tiegel hineingeworfen, als bis letzterer fast rotglühend geworden war. Nachdem dieses erreicht, brachte ich 360 gr in Stücke zerschlagenes Antimon hinein, das in kurzer Zeit geschmolzen war. Hierauf wurden 40 gr met. Natrium hinzugefügt, und zwar, da die Vereinigung unter lebhafter Reaktion erfolgte, in folgender Weise:

Der auf dem Tiegel befindliche Deckel wurde entfernt, ein kleines, sorgfältig von anhaftendem Petroleum ebfreites Stückchen Natrium hineingeworfen und der Tiegel sofort wieder zugedeckt.

---

[1]) Ber. XIX. III. 44. Ann. Chem. 233. 39.

Das Stückchen Natrium schmolz zuerst auf der Oberfläche des Antimons zur Kugel zusammen, und dann trat plötzlich unter heftigem Geräusch, lebhafter Feuererscheinung und Funkensprühen nach allen Richtungen hin die Vereinigung des Natrium mit dem Antimon ein.

Diese Reaktion wurde jedesmal erst abgewartet, bevor neues Natrium hinzugesetzt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die Metallmasse mit einem Eisenstabe umgerührt. Die Heftigkeit der Reaktion nahm nach dem Hinzusetzen von mehr Natrium allmählich ab. Nachdem sämtliches Natrium zugefügt war, wurde der Tiegel aus dem Ofen herausgenommen und der Zeitpunkt abgewartet, bis auch die Mitte der Metallmasse anfing, fest zu werden. Der Tiegel wurde alsdann zerschlagen, die noch heisse krystallinische und brüchige Legierung in einem Mörser zu groben Pulver verwandelt und letzteres, sorgfältig gegen Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt.

Eine 10 % Natr.-Legierung habe ich deshalb gewählt, weil dieselbe vollkommen zur Synthese genügte.

Ich habe auch höher prozentige Natr. Legierungen auf das p-Bromanisol einwirken lassen, erhöhte aber dadurch nicht die Ausbeute des p-Trianisylstibin. Bei der Darstellung einer Legierung von höherem Natr.-Gehalt läuft man nur Gefahr, dass der Tiegel durch die anwesende grössere Menge Natrium aufgeschlossen wird, welch letzteres auch bei meinen Versuchen eingetreten ist.

Im Anfange liess ich unter Erhitzen und unter zeitweiligem Zufügen von wenig Essigester das in Benzol gelöste p-Bromanisol auf die Legierung einwirken, erhielt aber selbst nach mehrstündigem Kochen nicht das erwartete Trianisylstibin. Erst nachfolgendes Verfahren hatte den erwünschten Erfolg.

In einem passenden Erlenmeyerschen Kolben wurden 150 gr Leg., etwas mehr als die berechnete Menge, hineingebracht und diese mit 100 gr Bromanisol übergossen. Nachdem die Flasche mit Luftkühler und darauf gesetztem Chlorcalciumrohr versehen war, wurde mit Hülfe eines Graphitbades die Temperatur auf 217° gebracht und das Bromanisol eine Stunde lang, um die Reaktion einzuleiten, im Sieden erhalten.

Ein längeres Erhitzen auf diese Temperatur bewirkte keine grössere Ausbeute, sondern hatte nur eine übermässig grosse Bildung harzartiger Salzlager in Folge.

Aus diesem Grunde wurde die Temperatur erniedrigt und die breiartige Masse unter zeitweiligem Umrühren weitere 24 Stunden auf 150°—160° erhitzt.

Da der im Erlenmeyerschen Kolben befindliche Brei in der Kälte fest wurde und alsdann nicht ohne Gefahr für die Flasche herauszubekommen, sondern auch später schwer zu extrahieren war, so wurde, nachdem die Temperatur auf etwa 70° gesunken war, die ganze Masse direkt mit einer Mischung von Chloroform und Benzol mehrmals ausgekocht. Das restierende Pulver enthielt noch unzersetztes Natrium, was durch die Wasserstoffentwickelung einer in Wasser

geworfenen Probe angezeigt wurde. Die Legierung selber hatte durch die Entziehung des Natriums ein höchst fein verteiltes Antimon-Pulver abgeschieden, das nur durch sorgfältiges Absetzenlassen und durch vorsichtige Filtration aus der Lösung des Stibins zu entfernen war. Aus dieser Flüssigkeit wurde nun das Benzol und das Chloroform abdestilliert, und mit Hülfe von eingeleiteten Wasserdämpfen das unzersetzt gebliebene Bromanisol abgezogen. Der im Kolben verbleibende Rückstand wurde in der Kälte fest. Mit Chloroform wurde derselbe aufgenommen, und die erhaltene Lösung im Scheidetrichter von anhaftendem Wasser befreit. Nachdem noch die letzten Reste Feuchtigkeit mit Chlorcalcium entfernt waren, stellte ich die filtrierte Lösuug nach Zusatz von Benzol zur Krystallisation beiseite.

Nach dem Verdunsten des Chloroform krystallisierte das Stibin aus, während in der benzolhaltigen Mutterlauge eine harzartige Substanz gelöst zurückblieb. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und Chloroform, resp. durch Fällen einer konzentrierten Chloroformlösung des Stibins vermittelst Benzol konnte der Körper rein erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Trianisylstibin betrug im günstigsten Falle 9 % bis 10 % des angewendeten Bromanisols. Das bei der Reaktion unverändert bleibende Bromanisol wurde, wie bereits erwähnt, wieder zurückgewonnen und konnte, nachdem es durch Fracktion gereinigt worden, weiter zur Synthese benutzt werden. Da aus der heftigen Reaktion bei Bereitung der Legierung zu schliessen ist,

dass das Natrium als $SbNa_3$ zugegen ist, so lässt sich der bei der Einwirkung von Bromanisol abspielende Vorgang leicht durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$3\,C_6H_4Br\,OCH_3 + SbNa_3 = (CH_3OC_6H_4)_3Sb + 3\,NaBr.$$

Auch ein Versuch zur Darstellung des Triphenylstibins wurde nach dieser Methode unternommen, jedoch war auch hier die Ausbeute eine sehr geringe. Aus 50 gr Brombenzol wurden nur ungefähr 6 gr Triphenylstibin erhalten, die einen Schmelzpunkt von 48° besassen, während nach der von Michaelis und Reese angegebenen Vorschrift eine vollständige Umsetzung des Brombenzols erfolgte, wobei freilich das erhaltene Produkt aus einem Gemische von Triphenylstibin, Triphenylstibinchlorid und etwas Diphenylstibinchlorid bestand. Neuerdings wurde die Vorschrift zur Darstellung des Triphenylstibin von Dahlke[1] modifiziert, sodass letzterer bei der Einwirkung nur Triphenylstibin erhielt.

Die von Michaelis und Reese angegebene Methode ergab auch für die Darstellung des Trianisylstibins ein bei weitem günstigeres Resultat, nur durfte die Einwirkung in nicht allzu verdünnter Lösung vorgenommen werden. Ein Versuch, den ich mit einem Teil Bromanisol und dem 8fachen Volumen Äther resp. Benzol unternahm, ergab eine unbefriedigende Ausbeute. Aus demselben Grunde wurde auch von Michaelis

[1]) Dissertation Rostock 1896.

und Weitz[1] bei einem früheren Versuche nur eine äusserst geringe Menge des Trianisylstibins erhalten, sodass dieselben von einer näheren Untersuchung abstehen mussten.

Nach folgender Vorschrift jedoch erfolgte eine fast gänzliche Umsetzung des angewandten p-Bromanisols in das entsprechende Stibin.

In einer Menge von 800 gr Benzol wurden 200 gr p-Bromanisol und die berechnete Quantität frisch fraktionierten Antimonchlorürs, bestehend aus 80,8 gr, aufgelöst, und alsdann wurde die dreifache Menge des erforderlichen, in feine Scheiben zerschnittenen Natriums, hinzugefügt. Nach etwa einer Stunde trat unter lebhafter Erwärmung und Schwärzung des Natriums die Reaktion ein, die durch Kühlung mit kaltem Wasser gemässigt wurde. Diese lebhafte Reaktion hörte nach zwei Stunden auf, und nun wurde die Synthese unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur beiseite gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden nochmals etwa 10 bis 15 gr Natrium hinzugefügt und darauf die Synthese eine Stunde lang vor dem Rückflusskühler im Kochen erhalten. Das neu hinzugesetzte Natrium wurde jedoch nur wenig angegriffen, ein Zeichen dafür, dass die Umsetzung bereits vollständig vollzogen war. Die Flüssigkeit wurde nunmehr abfiltriert, der zum grossen Teil fein krümelige Rückstand wiederholt mit Benzol ausgekocht und von den vereinigten Filtraten das Benzol abdestilliert.

[1]) Berichte XX. I. 48.

Wie bei der vorigen Synthese, so wurde auch hier das unzersetzte Bromanisol mit Wasserdämpfen abgezogen, jedoch nur in sehr geringer Menge wiedergewonnen. Das im Kolben verbleibende Rohprodukt wurde mit Benzol und Chloroform zur Krystallisation gebracht und durch Einengen der benzolhaltigen Mutterlauge eine weitere Portion des Stibins erhalten. Aus der restierenden harzartigen, schmierigen Masse, in der immerhin noch ein ziemliches Quantum des Stibins gelöst blieb, konnten trotz wiederholter Versuche nicht die letzten Reste desselben gewonnen werden. Nach wiederholter Reinigung betrug die von 200 gr Bromanisol erhaltene Ausbeute 68 gr. Der Prozess der Umsetzung verlief in folgender Weise:

$$3\,C_6H_4BrOCH_3 + SbCl_3 + 3\,Na_2 =$$
$$(CH_3O.C_6.H_4)_3Sb + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Das reine p-Trianisylstibin schmilzt bei 180,5° bis 181°. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Toluol. In Alkohol, Äther, Äther acet., Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, dagegen in Petroläther unlöslich, Das Trianisylstibin war in der Kälte beständig gegen verdünnte (1 + 9) und konzentrierte Salzsäure. Auch von heisser verdünnter Salzsäure wurde es nicht angegriffen, jedoch in der Hitze von konz. HCl unter Bildung von $SbCl_3$ und $C_6H_5OCH_3$ zersetzt.

Das entstandene Anisol wurde leicht an seinem Geruche erkannt. Das gebildete $SbCl_3$ wurde mit H_2S als Schwefelantimon nachgewiesen. —

Das von Gildemeister[1] dargestellte p-Trianisylbismuthin dagegen zersetzte sich schon in heisser verdünnter Salzsäure. —

Da die bei langsamer Verdunstung aus einer chloroform- und benzolhaltigen Lösung gewonnenen Krystalle gut ausgebildet waren, so konnte deren Form näher bestimmt werden. Sie gehören dem hexagomelen System an und bilden Rhomboëder, die an zwei korrespierenden Ecken durch Doma abgegrenzt sind.

Die Verbrennungen zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes wurden zuerst unter Anwendung eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat vorgenommen, ergaben jedoch nur hinsichtlich der Wasserstoffbestimmung befriedigende Resultate, während bei der Kohlenstoffbestimmung, wahrscheinlich infolge des mechanischen Einschliessens des Kohlenstoffs durch die entstehende Antimonsäure, Verluste von 5 % bis zu 10 % eintraten.

Die auf nassem Wege mit dem von Messinger angegebenen Verfahren vorgenommenen Kohlenstoff-Bestimmungen ergaben jedoch gute Resultate. Zur Bestimmung des Sb wurde die Brügelmannsche Methode benutzt und aus dem erhaltenen Sb_2O_4 das Sb berechnet:

Analyse:

0,3198 gr Substanz lieferten 0,6669 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C 57,19 %.	56,88 %.

I. 0,2862 gr Substanz ergaben 0,1293 H_2O.

[1]) Dissertion Rostock 1896.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,77 %.	5,02 %.

II. 0,2034 gr Substanz ergaben 0,0926 H_2O.

	Gefunden:
	5,06 %.

Aus 0,2188 gr Substanz resultierten 0,0743 Sb_2O_4.

Berechnet:	Gefunden:
Sb 27,14 %.	26,80 %.

p-Trianisylstibinquecksilberchlorid.

$(C_6H_4OCH_3)_3Sb(HgCl_2)$,

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde das reine Stibin in Chloroform gelöst und mit genügend Alkohol versetzt. Zu dieser Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur solange eine alkoholische Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entstand. Das etwas voluminöse, fein krystallinische Quecksilbersalz wurde vor der Saugpumpe abgesogen und wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, um das überschüssige $HgCl_2$ zu entfernen. Im Exsikkator liess ich darauf das Salz ohne Anwendung von Wärme auf einer Thonplatte trocknen. Das Trianisylstibinquecksilberchlorid zeigte alsdann ein rein weisses Aussehen, war fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwach löslich dagegen in Chloroform.

Bei einer Temperatur von $235-240^0$ sinterte es zusammen, ohne zu schmelzen, bei 285^0 trat unter Zersetzung allmähliche Braunfärbung ein.

Zur Bestimmung des Hg wurde die Verbindung mit rauchender Salpetersäure im Schiessrohr zersetzt, das Antimon und Quecksilber mit H_2S gefällt und aus dem Niederschlag das Sb mit Schwefelammonium entfernt. Das zurückbleibende HgS wurde gewogen.

Die Bestimmung des Chlors wurde durch Glühen mit Kalk vorgenommen. Aus der mit Salpetersäure bewirkten Lösung wurde das Chlor mit $AgNO_3$ herausgefällt und als Chlorsilber bestimmt.

Analyse:

0,2959 gr Substanz ergaben 0,0977 Hg S.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 28,08 %.	28,45 %.

0,4831 gr Substanz ergaben 0,1969 AgCl.

Berechnet:	Gefundən:
Cl 9,98 %.	10,08 %.

Kochte man das Quecksilberchloridadditionsprodukt mit Alkohol, so zersetzte es sich unter Bildung des bereits von Michaelis und Robinerson[1] erhaltenen p-Anisylquecksilberchlorids. Aus der heiss filtrierten, alkoholischen Flüssigkeit krystallisierten beim Erkalten Blättchen heraus, die getrocknet perlmutterglänzend erschienen. Die erhaltene Verbindung konnte an ihrem Schmelzpunkt, der bei 239° lag, als das p-Quecksilberanisylchlorid identifiziert werden.

Schon Michaelis und Reese[2] versuchten von dem Triphenylstibin das Quecksilberdoppelsalz auf gleiche

[1]) Ber. 23. II. 2342.
[2]) Ber. XIX. III. 444. Ann. 233. 39.

Weise zu erhalten, jedoch vereinigte es sich mit $HgCl_2$ nicht, sondern es trat Zersetzung ein nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3Sb + 3HgCl_2 = SbCl_3 + 3Hg{<}^{Cl}_{C_6G_5}.$$

Das von Michaelis und Genzken[1] erhaltene p- und m-Tritolylstibin dagegen trat mit dem Quecksilberchlorid zum Doppelsalz zusammen, und das von Dahlke[2] rein erhaltene o-Tritolylstibin besass dieselbe Eigenschaft.

Von diesen 3 Quecksilberchlorid-Verbindungen wurde das p- und m-Doppelsalz durch Kochen mit Alkohol unter Bildung von p- und m-Tolylquecksilberchlorid zersetzt, die o-Verbindung dagegen blieb beständig. Von Dahlke wurde auch das Tricumylstibinquecksilberchlorid dargestellt, das beim Kochen mit Alkohol gleichfalls unzersetzt blieb.

p-Trianisylstibindichlorid.

$$(CH_3O.C_6H_4)_3Sb{<}^{Cl}_{Cl}.$$

Die gewöhnliche Bildung der Halogenadditionsprodukte der Stibine erfolgt beim direkten Zusammendringen mit dem entsprechenden Halogen; jedoch bei dem Einleiten von Chlor in eine Trianisylstibinlösung in Chloroform traten ausser der Addition weitgehende Zersetzungen ein, die von mir näher untersucht wurden

[1]) Annalen 242. 164.
[2]) Dissertation Rostock 1896.

und weiterhin eingehend beschrieben werden. Da nach dem erhaltenen Resultate das Chlor in freiem Zustande eine viel zu heftige Energie entwickelte, suchte ich, um eine mildere Einwirkung zu erzielen, nach einem leicht Chlor abgebenden Körper und fand einen solchen in dem Kupferchlorid.

Zur Erhaltung des Additionsproduktes wurde das Stibin in Chloroform gelöst und mit Alkohol versetzt. Zu dieser Lösung fügte ich nun soviel einer alkoholischen Kupferchloridlösung hinzu, bis kein Niederschlag von Cu_2Cl_2 mehr entstand und die grüne Färbung der Flüssigkeit einen geringen Überschuss von $CuCl_2$ anzeigte. Der Niederschlag von Cu_2Cl_2 wurde alsdann abfiltriert, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und aus dem schmierigen, graugrünlichen Rückstande mit wasserfreiem Benzol das Dichlorid ausgezogen, wobei das überschüssige $CuCl_2$ zurückblieb.

Es wurde nunmehr das Benzol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende ölartige Masse in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung das Dichlorid mit Petroläther ausgefällt. Es bildete so ein Krystallmehl, dessen Schmelzpunkt bei 116—117° lag. In Benzol, Chloroform und Äther war das Chlorid leicht löslich, von Alkohol wurde es weniger leicht gelöst, unlöslich verhielt es sich gegen Petroläther.

Analyse:

0,2026 gr Substanz ergaben 0,1119 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 13,88 %.	13,67 %.

Durch Umkrystallisieren des Trianisylstibinchlorids aus Benzol wurden prismatische Krystalle erhalten, die jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nach Ablauf einiger Stunden zu verwittern anfingen. Letztere Eigenschaft bekundete die Anwesenheit von Krystallbenzol. Zur Bestimmung des Benzolgehaltes wurde daher das frisch aus Benzol gewonnene und sehnell getrocknete Chlorid gepulvert, gewogen und in einem Trockenschranke allmählich auf 80° erhitzt und dann die Temperatur zwei Stunden lang auf 100° gehalten.

0,3467 gr Substanz verloren 0,0454 gr Benzol = 1 Mol. C_6H_6.

Berechnet:	Gefunden:
13,23 %.	13,095 %.

Das mit einem Molekül Benzol krystallisierende Chlorid besass einen Schmelzpunkt von 82—83°. Da das Krystallbenzol nur sehr lose an Trianisylstibinchlorid gebunden war und in der Wärme leicht abgegeben wurde, so musste die Bestimmung des Schmelzpunktes sehr schnell, und zwar in einem sehr engen Röhrchen vorgenommen werden. Wurde dagegen langsam erwärmt, so verwitterte unter Abgabe seines Benzolgehaltes das Chlorid, und man erhielt den Schmelzpunkt der benzolfreien Verbindung, nämlich von 116° bis 117°.

p-Trianisylstibindibromid.

$$(CH_3O.C_6H_4)_3Sb<\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$$

Dieses Halogenderivat des Stibins konnte leicht erhalten werden, wenn zu einer Trianisylstibinlösung in Chloroform soviel gleichfalls in Chloroform gelöstes Brom hinzugesetzt wurde, bis das Stibin gesättigt war, was leicht an der eintretenden Braunfärbung der Lösung zu erkennen war. Da die Addition unter gegelinder Erwärmung geschieht, thut man gut, das Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte vorzunehmen. Aus der etwas eingedampften Chloroformlösung wurde das Bromid mit Petroläther ausgefällt und als fein krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus einer alkoholischen Chloroformlösung des Bromids krystallisierte die Halogenverbindung in dünnen Blättchen heraus. Von Benzol, Chloroform und Äther wurde das Trianisylstibindibromid leicht gelöst, auch in Alkohol war es löslich, dagegen unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt des Bromids lag zwischen 123 und 123,5°.

Wurde eine Chloroformlösung des Bromids vollkommen auf dem Wasserbade eingedampft, so blieb dasselbe als ein dickflüssiger Körper zurück, der oft erst nach einigen Tagen krystallinisch wurde. Fügte man jedoch zu dieser zähflüssigen Substanz unter Umrühren eine entsprechende Menge Benzol, so krystallisierte plötzlich unter schwacher Erwärmung die ganze Masse. Dieses Verhalten bekundete die Aufnahme von Krystallbenzol.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Benzol liess ich das Bromid langsam aus Benzol auskrystallisieren und erhielt auf diese Weise grosse, gut ausgeprägte Krystalle in Form von rhombischen Prismen mit Domenfläche. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 81—82°. Der Benzolgehalt wurde durch den beim Erhitzen eintretenden Gewichtsverlust ermittelt. Um ein vorzeitiges Schmelzen zu verhindern, wurde das Bromid nur sehr langsam im Trockenschranke erwärmt und alsdann nach etwa zwei Stunden auf einer Temperatur von 100° erhalten.

0,6099 gr Substanz verloren an Gewicht (C_6H_6)
0,0691 gr = 1 Mol. Benzol.

Berechnet:	Gefunden:
11,49 %.	11,33 %.

Wie beim Chlorid war hier dieselbe Menge, nämlich 1 Mol. Benzol zur Krystallisation erforderlich, jedoch sass beim Bromid das C_6H_6 bedeutend fester. Eine teilweise Verwitterung trat bei den grösseren Krystallen erst nach mehreren Tagen ein. Die verwitterten Krystalle zeigten nachher wieder den Schmelzpunkt des benzolfreien Bromids, nämlich 123—123,5°.

Analyse:

Bromid benzolfrei.

I. 0,5408 gr Substanz ergaben 0,3362 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 26,64 %.	26,453 %.

II. 0,3336 gr Substanz ergaben 0,2057 gr AgBr.

Gefunden:
Br 26,24 %.

Bromid mit Krystallbenzol.

I. 0,3766 gr Substanz lieferten 0,2087 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 23,6 %.	23,58 %.

II. 0,3478 gr Substanz lieferten 0,1960 gr AgBr.

Gefunden:
Br 23,98 %.

p-Trianisylstibindijodid.

$$(C_6H_4OCH_3)_3Sb\begin{matrix}J\\J.\end{matrix}$$

Die ersten Versuche, die ich anstellte, um das Jodid zu erhalten, ergaben nur dunkelbraune Schmieren, jedoch unter Anwendung eines äusserst reinen Stibins, unter Vermeidung eines Überschusses von Jod und unter Fernhalten jeglicher Erwärmung und jeglicher Feuchtigkeit gelangte ich zum gewünschten Resultate.

Reines Trianisylstibin wurde im getrockneten Chloroform aufgelöst und alsdann unter Abkühlung mit Eis und fortwährendem Umschütteln der Flüssigkeit in Chloroform gelöstes Jod langsam hinzugefügt, bis eine entstehende schwache Färbung geringen Überschuss andeutete. Durch sorgfältigen Zusatz von etwas reinem Stibin wurde das überschüssige Jod wieder fortgenommen und nach dem Zusetzen von absol. Alkohol die Lösung des Jodids unter einem grossen Becherglase zur Verdunstung gebracht. Aus der restierenden alkoholischen Mutterlauge schieden sich wohl ausgeprägte, schwach gelb gefärbte Krystallblätter aus. Die Untersuchung

ergab, dass · es monokline Blättchen mit Basis und Pyramide waren. Letztere schmolzen bei 109—110° und waren leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Das Jod konnte aus einer alkoholischen Lösung des Jodids mit $AgNO_3$ direkt als AgJ, ausgefällt werden.

Analyse:

0,2822 gr Substanz lieferten 0,1882 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 36,57 %.	36,04 %.

Das Chlorid und das Bromid waren sowohl in fester Form, wie in ihren Lösungen beständig gegen Wasser. Versuchte man dagegen das Jodid aus einer wasserhaltigen Lösung auszukrystrallisieren, z. B. aus gewöhnlichem Alkohol, so trat unter brauner Harzbildung und unter Freiwerden von Jod teilweise Zersetzung ein; jedoch in direkte Berührung mit Wasser gebracht, erfolgte auch hier keine Veränderung. Beim Kochen mit verdünnter resp. konz. Salzsäure war bei keiner der Halogenverbindungen eine Zersetzung eingetr ten.

p-Trianisylstibindinitrat.

$$(C_6H_4OCH_3)_3Sb<\begin{matrix}NO_3\\NO_3.\end{matrix}$$

Die Darstellung des Nitrates ist sehr einfach. Trianisylstibinbromid wird in Alkohol gelöst, und mit überschüssigem Silbernitrat in der Wärme das Brom

als Bromsilber ausgefällt, wobei der entstehende Niederschlag sich gleichzeitig zusammenballt.

Die abfiltrierte, das Nitrat und überschüssiges $AgNO_3$ enthaltende Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Aus Benzol krystallisiert das Nitrat in kleinen Schuppen heraus, aus Alkohol als krystallinische Kruste, die sich fest an den Boden des Gefässes setzt. Aus einer Chloroformlösung wird alsdann das Nitrat mit Äther ausgefällt und in feinen, kurzen Nädelchen erhalten, welch letztere sich wegen ihrer Reinheit am besten zur Stickstoffbestimmung eignen.

Analyse:

I. 0,5571 gr Substanz ergaben bei 18° und 763 mm Druck 25,8 ccm Stickstoff = 0,0292026 gr.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,96 %.	5,37 %.

II. 0,6193 gr Substanz ergaben bei 17° und 768 mm Druck 27,3 ccm Stickstoff = 0,03202563 gr

Gefunden:

N 5,17 %.

Die bei der Bildung des Dinitrats stattfindende Umsetzung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$(C_6H_4OCH_3)_3SbBr_2 + 2AgNO_3 =$$
$$(C_6H_4OCH_3)_3Sb(NO_3)_2 + 2AgBr.$$

Von Chloroform und Benzol wird das Nitrat leicht gelöst, weniger leicht von Alkohol, schwer dagegen von Äther. Bei 217° schmilzt das Trianisylstibindinitrat unter gleichzeitiger Zersetzung.

Schon Michaelis und Reese haben das Dinitrat des Triphenylstibins erhalten, indem sie das Hydroxyd in heisse konz. Salpetersäure, resp. das einfache Triphenylstibin in heisse rauchende Salpetersäure eintrugen. Aus der erkalteten Lösung fiel das Dinitrat in Form von Blättchen heraus. In letzter Zeit versuchte Dahlke auf gleiche Weise, wie ich das Dinitrat des Trianisylstibins erhalten hatte, das Triphenylstibindinitrat darzustellen; jedoch hatte sich wider Erwarten nur ein basisches Nitrat unter folgender Umsetzung gebildet:

$$(C_6H_5)_3SbCl_2 + 2AgNO_3 + H_2O =$$
$$(C_6H_5)_3Sb\begin{matrix}NO_3\\OH\end{matrix} + 2AgCl + HNO_3.$$

Diese Bildung beruht auf die Unbeständigkeit des Triphenyldinitrats bei Gegenwart von Wasser, denn weiterhin wurde auch das mit Salpetersäure erhaltene Dinitrat durch Umkrystallisieren mit wasserhaltigem Alkohol in das basische Nitrat übergeführt. Es ist anzunehmen, dass durch Auflösen des basischen Nitrats des Triphenylstibins in heisser konz. Salpetersäure das Dinitrat zurückgebildet wird. Weitere Nitrate der bis jetzt dargestellten Stibine sind nicht bekannt.

p-Trianisylstibinoxyd.

$(C_6H_4OCH_3)_3SbO.$

Trianisylstibinbromid wurde in wenig Chloroform gelöst, und alsdann eine genügende Menge Alkohol hinzugethan. Zu dieser Flüssigkeit setzte ich soviel einer

alkoholischen Natronlauge, bis deutliche alkalische Reaktion vorhanden war, wobei das entstehende Bromnatrium sich ausschied.

Die ganze Flüssigkeit wurde nunmehr eingedampft und der bleibende Rückstand mehrmals mit trockenem Benzol extrahiert. Das in der Wärme zur Verdunstung gebrachte Benzol liess das Oxyd als wasserklare, ölartige Masse zurück, die erst nach längerem Stehen krystallinisch wurde. Nach dem Auflösen in Alkohol und Verdunsten des letzteren setzte sich das Oxyd als krystallinische Kruste an die Wandungen des Gefässes. Der Schmelzpunkt des Oxyds lag bei 191°. Es war sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, gleichfalls löslich in Äther, weniger leicht in Alkohol. Die Kohlenstoffbestimmung wurde mit dem Messingerschen Apparate ausgeführt. Die dabei in der Schwefelsäure gelöst zurückbleibende Antimonsäure wurde nach der Verdünnung mit Wasser mit H_2S gefällt und als Sb_2O_4 bestimmt.

Analyse:

0,2130 gr Substanz ergaben 0,4293 gr CO_2 und 0,0701 gr Sb_2O_4.

Berechnet:	Gefunden:
C 55,2 %	54,93 %
Sb 26,2 „	25,96 „

Bei längerer Aufbewahrung in einer mit Salzsäure-Dämpfen erfüllten Luft hatte ich wahrgenommen, dass das Oxyd nicht nur chlorhaltig geworden war, sondern dass auch dadurch der Schmelzpunkt herabgesetzt wurde. Es lag daher die Vermutung nahe, dass das Oxyd

durch Halogenwasserstoffsäure sehr leicht zu dem entsprechenden Halogenderivat zurückgebildet werde.

Um dieses nachzuweisen, wurde das reine Oxyd in Alkohol gelöst und Bromwasserstoffsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzugesetzt. Alsdann wurde die Flüssigkeit gelinde erwärmt. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, die umkrystallisiert den Schmelzpunkt des Bromids besassen, nämlich bei 123° schmolzen.

Mit $AgNO_3$ ergab die alkoholische Lösung eine Fällung von Bromsilber.

Dass das Bromid zurückgebildet war und als solches vorlag, konnte weiterhin auch an der Eigenschaft erkannt werden, Krystallbenzol aufzunehmen. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 81° nnd zerfielen bei längerem Stehen an der Luft.

Die Anwesenheit der negativen Gruppen im Trianisylstibin bedingte es, dass die Affinität zum Sauerstoff nur eine sehr geringe sein könnte. Hierauf ist auch das lebhafte Bestreben, Halogenderivate zurückzubilden, zurückzuführen.

Die Vermutung, dass der negative Charakter des Trianisylstibins dem Schwefel gegenüber noch mehr hervortreten würde, wurde auch durch die folgenden Versuche bestätigt.

Versuche zur Darstellung des p-Trianisylstibinsulfides.

Ein Versuch, das Sulfid auf direktem Wege darzustellen, indem ich in Benzol gelöstes Trianisyl mit der berechneten Menge Schwefel längere Zeit am Rückflusskühler kochte, ergab ein negatives Resultat. Das erhaltene Produkt zeigte nach der Reinigung den Schmelzpunkt des zum Versuche benutzten Stibins.

Da auf diese Weise eine Addition nicht erfolgt war, versuchte ich durch Umsetzung eine Einführung des Schwefels zu bewirken. In eine alkoholische Lösung des Bromids leitete ich zwei Stunden lang einen Strom von H_2S hinein. Die filtrierte und eingedunstete Lösung ergab jedoch Krystalle, die gereinigt keine Schwefelreaktion zeigten und den Schmelzpunkt des verwendeten Bromids besassen.

Schliesslich löste ich das Bromid wiederum in Alkohol auf und fügte zur Bildung des Oxydes alkoholische Ammoniak-Flüssigkeit hinzu und leitete durch diese Lösung eine Zeit lang einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch. Die eingedampfte Flüssigkeit laugte ich alsdann mit Wasser aus, extrahierte mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff den ausgeschiedenen Schwefel und krystallisierte den Rückstand aus einer Mischung von Chloroform und Benzol um. Die Untersuchung der erhaltenen Krystalle ergab jedoch, dass auch auf diese Weise kein Schwefel herangetreten, sondern dass das Trianisylstibin zurückgebildet war, was ich an seinem Schmelzpunkt erkannte.

Bi-dichloranisylstibintrichlorid.

$(CH_3O.C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$.

(1, 2, 4, 6.)

Wie ich bereits bei der Darstellung des Trianisylstibindichlorids erwähnte, hatte ich bei dem Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Trianisylstibins ein ganz anderes Chlorprodukt erhalten, als ich erwartete. Durch wiederholte Versuche ist es mir nun gelungen, die Einwirkung des Chlors derartig vor sich gehen zu lassen, dass der obige Körper in fast reinem Zustande erhalten werden konnte. Ich verfuhr bei der Darstellung dieser Dianisylverbindung in folgender Weise:

Ein Teil Trianisylstibin wird in 15 Teilen Chloroform gelöst und dann unter Eiskühlung, unter gleichzeitigem Zutritt von Licht und unter sorgfältigem Fernhalten jeglicher Feuchtigkeit sechs Stunden lang ein gleichmässig starker Strom Chlors hindurchgeleitet. Es ist speziell auf die Kühlung sorgfältig zu achten, da sonst bei der starken Selbsterwärmung nicht nur bedeutend mehr harzartige Körper, sondern auch andere gechlorte Produkte gebildet werden.

Die infolge der Operation gelb gefärbte Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen HCl und überschüssiges Chlor, welch beide zum Teil schon durch einfaches Erwärmen mit der Hand, wobei die Flüssigkeit ins Sieden geriet, entfernt wurden.

Die übrige Menge des anhaftenden Chlors und der Chlorwasserstoffsäure wurde durch Hineintauchen des Kolbens in lauwarmes Wasser fortgeschafft. Hierauf

wurde der flüssige Inhalt des Kolbens in eine Glasschale gegossen und auf dem Wasserbade eingedampft unter möglichster Vermeidung, die aufsteigenden Wasserdämpfe mit dem Inhalt der Schale in Berührung treten zu lassen. Dass bei der Einwirkung des Chlors gleichzeitig die grössere Menge des angewandten Chloroforms in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt worden war, konnte an dem Geruche der aufsteigenden Dämpfe leicht erkannt werden.

Die nach dem Eindampfen zurückbleibende, dickflüssige Masse wurde mit wenig Benzol versetzt und eine Nacht über zur Krystallisation an einen trockenen Ort beiseite gestellt. Am andern Morgen wurde nochmals etwas Benzol hinzugefügt, die erhaltene Masse vor der Saugpumpe abgesogen und mit weiteren geringen Mengen Benzol ausgewaschen. Hierauf wurde der Brei auf eine Thonplatte gestrichen und nach einigen Stunden vollkommen farblos erhalten. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Benzol und nochmalige Krystallisation aus Chloroform erhielt ich das Bi-dichloranisylstibintrichlorid in fein krystallinischem Zustande.

Der Gesamt-Chlorgehalt wurde durch Glühen mit Kalk ermittelt.

Analyse:

I. 0,2464 gr Substanz ergaben 0,4208 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 42,98 %.	42,25 %.

II. 0,2378 gr Substanz ergaben 0,4087 gr AgCl.

Gefunden:

Cl 42,51 %.

Zur Bestimmung des direkt an Sb gebundenen Chlors wurde im Anfang folgendermassen verfahren:

Das Chlorprodukt wurde in Alkoh. absol. gelöst und aus dieser Lösung mit $AgNO_3$ direkt das an Sb gebundene Chlor gefällt.

Das gebildete Chlorsilber war jedoch in keiner Weise zum Zusammenballen zu bringen, sodass das Sammeln des Niederschlages wegen seiner grossen Feinheit nur unter grösster Vorsicht möglich war. Die ausgeführten Analysen fielen nur auf etwa 1% genau aus.

Bessere Resultate erhielt ich nach folgender Methode:

Die abgewogene Menge des Chlorprodukts wurde in wenig Äther gelöst und mit genügend Alkoh. absol. versetzt. Hierauf fügte ich eine frisch aus metall. Natr. und gew. Alkohol bereitete alkoholische Natronlauge hinzu. Der Äther wurde alsdann durch geringes Erwärmen entfernt und die alkoholische Flüssigkeit mit genügend Wasser verdünnt. Durch Ansäuern mit Salpetersäure wurde die organische Substanz ausgefällt und aus dem Filtrate das in dem gebildeten Chlornatrium enthaltene Chlor mit $AgNO_3$ als Chlorsilber niedergeschlagen.

Analyse:

0,2818 gr Substanz ergaben 0,2133 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 18,42 %.	18,72 %.

Der chemische Vorgang ist folgender:

$$\left(C_6\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}OCH_3\right)_2SbCl_3 + 4NaOH =$$

$$\left(C_6\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}OCH_3\right)_2Sb\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix} + 2H_2O + 3NaCl.$$

Aus dem in der überschüssigen Natronlauge gelösten stibinsauren Natrium wird die Säure mit Salpetersäure als unlöslich ausgefällt und abfiltriert.

Ein Versuch, das im Kern enthaltene Chlor für sich zu bestimmen, führte zu keinem Resultate. Es lag diesem Versuche die Absicht zu Grunde, nach Abspaltung des Antimons und gleichzeitiger Überführung des gechlorten Anisols in das entsprechende gechlorte Phenol, in diesem letzteren das Chlor zu bestimmen. Die Umsetzung des Chlorproduktes erfolgte durch vierstündiges Erhitzen der Substanz im Schiessrohr auf 150—175° bei Gegenwart von Salzsäure. Anstatt der erwarteten glatten Umsetzung in Dichlorphenol ergaben die angestellten Versuche nur als Resultat, dass die Einwirkung derartig erfolgte, dass eine Mischung von Tri-, Di- und kleinen Mengen Monochlorphenol gebildet wurde.

Die Bildung des Bi-dichloranisylstibintrichlorid beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Stibins lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

Zunächst tritt eine Addition von Cl_2 ein:

$$(C_6H_4OCH_3)_3Sb + Cl_2 =$$
$$(C_6H_4OCH_3)_3SbCl_2.$$

Alsdann geht unter Bildung von HCl Chlor an den Kern, wobei ausserdem ein Anisylrest abgespalten und durch Chlor ersetzt wird:

$$(C_6H_4OCH_3)_3SbCl_2 + 14Cl =$$

$$\left(C_6\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}OCH_3\right)_2SbCl_3 + 6HCl + C_6\begin{matrix}H^2\\Cl_3\end{matrix}OCH_3.$$

Ob nun der heraustretende Anisylrest bereits schon gechlort ist bei der Abspaltung oder erst nachträglich eine Chlorierung erfährt, lässt sich nicht bestimmen.

Jedenfalls aber musste schon hinsichtlich des Verhaltens des freien Anisols gegen Chlor bei Kühlung und Lichtzutritt zum Schlusse ein Trichloranisol vorliegen. Weiterhin bleibt es unentschieden, ob der Heraustritt des Anisylrestes durch freies Chlor oder erst durch die gebildete HCl veranlasst wird.

Zur Gewinnung des abgeschiedenen Anisylrestes wurde die von dem Chlorprodukt abgesogene, nach Menthol riechende Mutterlauge eingedickt und die erhaltene Krystallmasse mit Petroläther ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Petroläthers erhaltenen Krystallnadeln wurden in einer geringen Menge warmen Äthers gelöst und mit verdünntem Alkohol das gechlorte Anisol wieder ausgefällt.

Die so erhaltenen langen Nadeln besassen den Schmelzpunkt des Trichloranisols von der Stellung 1, 2, 4, 6, nämlich 60—61° und zeigten ferner die diesem Trichloranisol eigentümliche Eigenschaft, langsam an der Luft zu sublieren. Es lag also mit Sicherheit ein Trichloranisol vor, was durch die nachfolgende Analyse noch bestätigt wurde.

Analyse:

0,2804 gr Substanz ergaben 0,5679 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 50,35 %.	50,107 %.

Da bei der Einwirkung von Chlor auf das Anisol in der Kälte und bei Lichtzutritt ein Chlorprodukt resultiert von der Stellung 1, 2, 4. 6 und das erhaltene abgespaltene Chloranisol dieselbe Stellung besitzt, so ist anzunehmen, dass auch eine gleiche für das Di-dichloranisylstibintrichlorid vorliegt. Bei etwa 173° fängt das Di-dichloranisylstibintrichlorid an, zusammenzusintern und schmilzt alsdann bei 184° unter gleichzeitigem Blasenwerfen.

Dasselbe ist sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Alkoh. absol., unlöslich dagegen in Petroläther. Gegen heisse konz. Salzsäure ist es beständig, jedoch von Wasser und auch schon von wasserhaltigem Alkohol wird es zersetzt unter Bildung von

Bi-dichloranisylstibinsäure.

$$\left(C_6 \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix} OCH_3\right)_2 Sb \begin{matrix} O \\ \diagdown\!\diagup \\ OH. \end{matrix}$$

(1, 2, 4, 6.)

Diese Säure wurde am einfachsten und am reinsten in folgender Weise erhalten:

Das Chlorprodukt wurde in Äther gelöst, dann konz. Alkohol, darauf verdünnter Alkohol und schliesslich

noch etwas Wasser hinzugesetzt. Der so erhaltene amorphe und voluminöse Niederschlag wurde auf ein Filter gesammelt und durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol die anhaftende, gebildete Salzsäure entfernt. In der erhaltenen Mutterlauge blieb noch ein Teil der Stibinsäure gelöst. Dieselbe wurde jedoch, da sie gleichzeitig die Verunreinigungen enthielt, unberücksichtigt gelassen. Ohne Anwendung von Wärme liess ich alsdann die Säure auf einer Thonplatte trocknen und verrieb die so erhaltene, zusammengeballte Masse in einem Mörser zu Pulver.

Die Bi-dichloranisylstibinsäure entsteht unter folgender Gleichung:

$$\left(C_6\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}OCH_3\right)_2 SbCl_3 + 2H_2O =$$

$$\left(C_6\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}OCH_3\right)_2 = Sb\begin{matrix}=O\\OH\end{matrix} + 3HCl.$$

Die Säure sintert bei 225° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 228—229°.

In fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Säure so gut wie unlöslich, konnte daher auch nicht krystallisiert erhalten werden. Die Stibinsäure ist nur eine sehr schwache Säure und die Fähigkeit, Salze zu bilden, nur eine sehr geringe. Von verdünnter Natronlauge wird sie beim Erwärmen nur langsam aufgelöst Auf Zusatz von HCl fällt die Säure wieder heraus, jedoch bildet sich dabei eine geringe Menge harzartiger Substanz, die den Schmelzpunkt der so zurückgewonnenen Stibinsäure etwas herabsetzt.

Alkohol mit genügender Menge Salzsäure versetzt, bringt die Stibinsäure leicht zur Lösung. Es wird auch hier durch HCl, analog wie beim Oxyd, das Chlorid zurückgebildet; auf mässigen Zusatz von Natronlauge kann die Säure dann leicht wieder ausgefällt werden.

Analyse:

0,2521 gr Substanz ergaben 0,2812 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 28,15 %.	27,61 %.

---

p-Triphenetylstibin.

$(C_6H_4OC_2H_5)_3Sb$.

Die Darstellung des p-Bromphenetol, das zur Synthese benutzt wurde, wurde in vollkommen analoger Weise, wie die des Bromanisols, vorgenommen. Das zwischen 230—235° übergehende Produkt wurde noch einmal einer sorgfältigen Fraktion unterworfen und das nur bei 232° übergehende Destillat aufgenommen.

Diese sorgfältige Reinigung geschah deshalb, weil Verunreinigungen des Bromphenetols dazu beitrugen, die an und für sich schon grosse Harzbildung bei der Gewinnung des Stibins nur zu erhöhen. Wie beim Bromanisol, so liess ich auch hier zuerst eine 10 % Natr.-Antimonlegierung auf das Bromphenetol einwirken.

100 gr Bromphenetol wurden bei Gegenwart von 150 gr Legierung eine Stunde lang bis zum Sieden am Luftkühler erhitzt und alsdann weitere 24 Stunden einer Temperatur von 160—180° ausgesetzt.

Die erkaltete Masse wurde in der Kälte nicht fest. Mit Benzol wurde dieselbe wiederholt extrahiert und die erhaltene Flüssigkeit sorgfältig durch Absetzenlassen und nachfolgende Filtration von dem fein verteilten Antimonpulver befreit. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde das unzersetzt gebliebene Bromphenetol mit Wasserdämpfen abgezogen, wobei das erhaltene Triphenetylstibin als zähe braune Masse zurückblieb.

Die Ausbeute dieses Rohproduktes betrug 21,6 gr. Die erhaltene Menge war also im Vergleich zu dem auf gleiche Weise dargestellten Trianisylstibin eine grössere.

Das Triphenetylstibin war in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schied sich aber nach Verdunstung der Flüssigkeit immer wieder als zähe, schmierige Masse aus. Der grössere Teil der anhaftenden harzartigen Verunreinigung konnte wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol durch Extraktion des Stibins mit letzterem entfernt werden, aber trotzdem ist es mir nur einmal gelungen, unter sehr langsamer Verdunstung des Alkohols etwa 1—2 gr des mit Antimon-Natrium-Legierung dargestellten Triphenetylstibins krystallinisch zu erhalten.

In der Annahme, dass speziell die angewandte hohe Temperatur die Bildung eines Nebenkörpers veranlasst habe, welcher immer wieder die harzige Ausscheidung des Stibins verursachte, hoffte ich nach der von Michaelis und Reese angegebenen Methode ein Stibin zu erhalten, das leichter krystallisieren würde.

Die Vorschrift ist in kurzen Zügen folgende:

200 gr Bromphenetol, 37,2 gr Antimonchlorür und 90,4 gr Natrium werden mit 800 gr Benzol zusammengebracht und alsdann unter guter Kühlung die Beendigung der Reaktion abgewartet, welch letztere früher und heftiger auftritt als beim Trianisylstibin. Hierauf wird die Synthese 24 Stunden beiseite gestellt und darauf nach Hinzufügen von 15 gr Natr. eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach der Extraktion des Kolbenrückstandes mit Benzol wird aus den vereinigten Filtraten das Benzol abdestilliert und sorgfältig mit Wasserdämpfen auch die letzten Reste von unzersetztem Bromphenetol abgezogen.

Das Gewicht des erhaltenen Rohproduktes betrug 123 gr, also 61,5 % des angewandten Bromphenetols.

Das nach dieser Methode dargestellte Stibin war bedeutend heller gefärbt, jedoch, wie die Versuche lehrten, besass es hinsichtlich seiner Krystallisationsfähigkeit gleichfalls die unangenehme Eigenschaft, sich unrein auszuscheiden. Wohl wurde die aus einer alkoholischen Lösung gewonnene Masse nach Ablauf einiger Monate teilweise krystallinisch, doch konnten wegen der gleichen Löslichkeit der anhaftenden Verunreinigungen in dem zu benutzenden Lösungsmittel die Krystalle durch einfaches Abwaschen nicht isoliert werden. Auch das Aufstreichen der krystallinischen Masse auf einen Thonteller hatte nicht den gewünschten Erfolg. Ich musste mich daher darauf beschränken, die alkoholische Lösung bei einer gleichbleibenden Temperatur sehr langsam in einem Erlenmeyerschen Kolben zur Verdunstung zu bringen, wobei nicht unterlassen wurde,

von den bereits vorhandenen Krystallen einige in die gesättigte Lösung hineinzuwerfen.

Wiederholt habe ich die Beobachtung gemacht, dass von ein und derselben Lösung, auf zwei Erlenmeyer zur Krysallisation verteilt, der eine Teil krystallisierte, während aus dem andern Teil das Stibin als harzige Masse ausgeschieden wurde, obwohl Grösse der Flaschen und Verdunstungstemperatur dieselbe war. Selbst nachdem eine alkoholische Lösung angefangen hatte, Krystalle anzusetzen, hörte öfters die Krystallisation plötzlich auf, und die weitere Ausscheidung des Stibins erfolgte in harziger Form. Gewöhnlich erhielt ich die Krystalle als kleine feste Warzen, und nur zweimal habe ich eine sehr geringe Menge von kleinen prismatischen Krystallen erhalten.

Die Gesamtausbeute des reinen Stibins betrug im Laufe eines Jahres nur 10 gr.

Der Schmelzpunkt des reinen Triphenetylstibins lag zwischen 82—83°. Es war beständig gegen kalte Salzsäure, gleichgiltig ob dieselbe verdünnt oder konzentriert angewandt wurde; jedoch von heisser verdünnter, resp. von heisser konz. HCl wurde das Stibin zersetzt unter Bildung von Phenetol und Antimontrichlorid. Mit Benzol, Chloroform und Äther lief es fast in jedem Verhältnisse zur Flüssigkeit zusammen. Auch von Petroläther und Alkohol ward es verhältnismässig leicht gelöst. Die Wasserstoff-Bestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Kupferoxyd und Bleichromat vorgenommen. Da jedoch nach dieser Methode die Kohlenstoff-Bestimmung, wie auch beim Trianisylstibin,

ungenaue Resultate gab, so wurde sie gleichfalls nach dem Messingerschen Verfahren ausgeführt. Die Bestimmung des Antimons geschah nach der Brügelmannschen Methode.

Analyse:

0,2970 gr Substanz ergaben 0,1471 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 5,59 %	5,5 %

0,2831 gr Substanz ergaben 0,6168 gr CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C 59,68 %	59,41 %

0,2715 gr Substanz ergaben 0,0839 gr Sb_2O_4.

Berechnet:	Gefunden:
Sb 24,78 %	24,38 %.

p-Triphenetylstibinquecksilberchlorid.

$(C_6H_4OC_2H_5)_3Sb(HgCl_2)$.

Zur Bildung dieses Doppelsalzes wurde das rohe Stibin benutzt. Zu der alkoholischen Lösung wurde soviel einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Letzterer wurde auf ein Filter gesammelt und zur Entfernung des überschüssigen $HgCl_2$ wiederholt mit Alkohol ausgewaschen. Das auf eine Thonplatte gestrichene Salz trocknete sich ohne Anwendung von Wärme im Exsikkator. Es bildete so ein mikrokrystallinisches Pulver, das in Chloroform ein wenig löslich war, dagegen fast unlöslich sich verhielt gegen alle gebräuchlichen Lösungsmittel.

Das Quecksilberdoppelsalz erweichte bei einer Temperatur von 205°—210°, bei 225° trat unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Analyse:

0,2612 gr Substanz lieferten 0,0813 gr HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 26,52 %	26,82 %.

0,2665 gr Substanz lieferten 0,1030 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 9,42 %	9,5 %

Wie das Doppelsalz des Trianisylstibins, so wird auch dasjenige des Triphenetylstibin durch Kochen mit Alkohol zersetzt und zwar unter Bildung des p-Phenetylquecksilberchlorids. Aus der heiss filtrierten Alkohol-Lösung scheidet sich letzteres in der Kälte aus und wird in kleinen Nädelchen erhalten. An seinem Schmelzpunkte, der bei 234° lag, konnte es identifiziert werden.

p-Triphenetylstibindichlorid.

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3Sb\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Das gewöhnliche Verfahren, die Chloraddition unter direkter Zuführung von freiem Chlor vorzunehmen, hatte auch beim Triphenetylstibin eine analoge Zersetzung zur Folge, wie solche schon eingehend beim Trianisylstibin beschrieben wurde. Deshalb benutzte ich auch

hier die Eigenschaft des Kupferchlorids Chlor abzugeben. Reines Triphenetylstibin wurde in Alkohol aufgelöst und die genügende Menge Kupferchloridlösung zugethan. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb jedoch eine weiche, harzartige Masse zurück, die sich, in andern Lösungsmitteln gelöst, immer wieder als solche ausschied.

Mit Hülfe einer starken Kältemischung gelang es mir, die schwach gelbgefärbte Masse krystallinisch zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Chlorids lag bei 84°.

Es konnte sehr leicht in Benzol, Äther und Chloroform gelöst werden, auch Alkohol brachte es leicht in Lösung, dagegen wurde es von Petroläther nicht aufgenommen.

Analyse:

0,1984 gr Substanz ergaben 0,0998 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 12,82 %.	12,45 %.

p-Triphenetylstibindibromid.

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3SbBr_2$$

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer mit Petroläther bewirkten Lösung des Stibins unter Abkühlung eine Auflösung von Brom in Petroläther hinzusetzt.

Das Bromid scheidet sich zuerst ölartig ab, wird aber nach einigem Stehen fest. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren des Salzes aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol. Das Bromid setzt sich alsdann grösstenteils in grossen, warzenförmigen Gebilden, die aus dicht an einander gelagerten Nädelchen bestehen, um die Wand des Gefässes. Dieselben sind sehr voluminös und zeigen ein asbestartiges Aussehen. Der Schmelzpunkt lag bei 110—111°.

Das Triphenetylstibindibromid löste sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, dagegen war es unlöslich in Petroläther.

Analyse:

0,2978 gr Substanz ergaben 0,1729 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 24,89 %.	24,715 %.

p-Triphenetylstibindijodid.

$(C_6H_4OC_2H_5)_3SbJ_2$.

Die Darstellung des Jodids geschah unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie sie bei der Gewinnung des Trianisylstibindijodids angegeben sind. Die Krystallisation wurde gleichfalls aus einer Mischung von Chloroform und wenig Alkohol absol. vorgenommen. Die erhaltenen, schwach gelb gefärbten Krystalle zeigten prismatische Form und besassen einen Schmelzpunkt von 121—122°.

Sie wurden von Chloroform, Benzol und Äther sehr leicht in Lösung gebracht. Gegen Alkohol verhielten sie sich weniger löslich, dagegen vollkommen unlöslich gegen Petroläther.

Die Jod-Bestimmung konnte direkt in alkoholischer Lösung des Jodids mit $AgNO_3$ vorgenommen werden.

Analyse:

0,2184 gr Substanz ergaben 0,1376 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
34,51 %.	34,058 %.

Das Verhalten der Halogenadditionsprodukte des Triphenetylstibins hinsichtlich ihrer Beständigkeit war vollkommen analog den entsprechenden Derivaten des Trianisylstibins.

Vom Wasser wurden dieselben nicht zersetzt, auch verhielten sie sich gegen heisse konzentrierte, resp. verdünnte Salzsäure beständig.

Während an den Schmelzpunkten der Halogenderivate des Trianisylstibins eine bestimmte Gesetzmässigkeit nicht zu erkennen war, so konnte dagegen bei den Derivaten des Triphenetylstibins eine Steigerung des Schmelzpunktes mit der Zunahme des Atomgewichtes der Halogene konstatiert werden.

p-Triphenetylstibindinitrat.

$(C_6H_4OC_2H_5)_3Sb(NO_3)_2$.

Das Dinitrat des Triphenetylstibins wurde dargestellt, indem eine alkoholische Lösung des Bromids mit der genügenden Menge $AgNO_3$ versetzt wurde.

Das Filtrat wurde alsdann eingedampft und aus dem Rückstande mit Benzol die Verbindung aufgenommen Nach dem Verdunsten des Benzols resultierte ein gelbes, dickes Öl, das aus alkoholischer Lösung bei einer in der Kälte vorgenommenen Verdunstung als krystallinische Kruste erhalten wurde.

In Äther, Alkohol und Petroläther war es wenig löslich, jedoch von Benzol und Chloroform wurde es sehr leicht gelöst. Bei 145° sintert das Nitrat zusammen, schmilzt bei 151—152° und zersetzt sich unter Blasenwerfen bei einer Temperatur von 170°. Wurde das Nitrat längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so trat gleichfalls unter Aufschäumen eine Zersetzung der Substanz ein.

Analyse:

0,3825 gr Substanz ergaben bei 10° und 761,5 mm Druck 15,6 ccm N = 0,01872 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,62 %.	4,89 %.

Versuch zur Darstellung des p-Triphenetylstibinoxydes.

Das Bromid wurde in Alhohol gelöst und alkoholische Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde nunmehr eingedampft und mit Benzol der Rückstand extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Benzols resultierende weiche Masse wurde wiederum in Alkohol gelöst und langsam zur Verdunstung gebracht. Die so erhaltenen Krystalle be-

sassen jedoch als Schmelzpunkt denjenigen des reinen Stibins. Da auch die Eigenschaft, Brom zu addieren, vorhanden war, so war damit bewiesen, dass die Bildung eines Oxydes nicht eingetreten war.

Die nach der Bromaddition erhaltenen Krystalle zeigten die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des bekannten Triphenetylstibinbromids.

Eine zur weiteren Sicherung unternommene Kohlenstoffbestimmung ergab das vorausgesehene Resultat.

Analyse:

0,2267 gr Substanz ergaben 0,4935 gr CO_2.

Berechnet:

reines Stibin:	Oxyd:
C 59,68 %.	57,76 %.

Gefunden:

C 59,37 %.

Beim Triphenetylstibin tritt also nicht mehr die Bildung eines Oxydes ein, und wird der negative Charakter des Phenetylrestes dafür bestimmend sein. Von einem Versuch, das Sulfid zu erhalten, wurde daher auch endgültig abgesehen.

Chlorprodukt des Triphenetylstibins.

Zur Chloreinwirkung wurde das rohe Triphenetylstibin benutzt. Die Ausführung geschah in ganz analoger Weise, wie dies beim Di-dichloranisylstibintrichlorid angegeben ist, jedoch, da die Einwirkung eine viel stürmischere war, wie beim Trianisylstibin, wurde nur

fünf Stunden lang ein Strom Chlors hindurchgeleitet. Nachdem die Flüssigkeit von überschüssigem Chlor und anhaftender Salzsäure befreit war — welche Operation jedesmal gleich nach der Beendigung der Chloreinleitung ausgeführt wurde, da sonst nach einigem Stehen die Flüssigkeit sich tief rotbraun färbte — wurde dieselbe eingedickt und nach dem Zusatz von Benzol zur Krystallisation beiseite gestellt. Die erhaltene Krystallmasse wurde vor der Saugpumpe abgesogen und mit Benzol ausgewaschen. Den erhaltenen Krystallbrei krystallisierte ich zuerst aus einer Mischung von Äther und Benzol und schliesslich noch aus reinem Chloroform um. Aus letzterer Lösung wurde das Chlorprodukt als ein feines, weisses Krystallmehl erhalten. Die Erwartung, wie beim Trianisylstibin auch hier ein Produkt von annähernd konstanter Zusammensetzung vor mir zu haben, traf nicht zu.

Eine Reihe Analysen, gemacht von den Substanzen verschiedener Chloreinwirkungen, ergaben immer nur wieder zum Resultate, dass im wesentlichen ein Gemisch von Bi-dichlorphenetylstibintrichlorid und Bi-trichlorphenetylstibintrichlorid vorliegen musste. Bei dieser Zusammensetzung schwankte auch der Schmelzpunkt des erhalteneu Chlorproduktes.

Dass die Phenetylverbindung des Stibins infolge der Eigenschaften des Phenetylrestes bedeutend empfindlicher ist, als diejenige des Anisyls, habe ich bereits schon bei der Darstellung der übrigen Derivate konstatieren können. Auch die immer wieder bei der Dar-

stellung eines jeden Triphenetylstibinderivates auftretende Harzbildung war ein weiterer Beweis dafür.

Die Empfindlichkeit des Phenetylrestes war daher auch die Ursache, dass bei einem so energisch wirkenden Köper, wie dem Chlor, auch tiefere und ungleichmässigere Zersetzungen eintreten mussten, als wie sie beim Trianisylstibin stattgefunden hatten.

Trotz wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu erhalten. Bei einem Arbeiten mit grösseren Mengen des reinen Triphenetylstibin, als sie mir zu Gebote standen, hälte ich es aber immerhin noch für wahrscheinlich, zu einer Isolierung des Di-dichlorphenetylstibintrichlorid zu gelangen.

Zur Gewinnung des abgespaltenen Phenetylrestes wurde die Mutterlauge des Chlorproduktes eingedickt und mit Petroläther ausgezogen.

Nach wiederholter Reinigung wurde ein Körper erhalten, der aus feinen, prismatischen Nadeln bestand. Die ausgeführte Analyse ergab, dass ein Trichlorphenetol vorlag.

Analyse:

0,2183 gr Substanz ergaben 0,4140 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 47,23 %	46,9 %.

Da die Krystalle ausserdem bei 44° schmolzen, so lag mit Sicherheit das bekannte Trichlorphenetol von der Stellung 1, 2, 4, 6 vor.

Das durch die Chloreinwirkung bewirkte Triphenetylstibinprodukt zeigte im übrigen gleiche Eigenschaften, wie das Bi-dichloranisylstibintrichlorid. Gegen heisse, konz. Salzsäure verhielt es sich beständig. In Berührung mit Wasser gebracht, setzte es sich in entsprechende Phenetylstibinsäuren um, wobei die folgende Säure rein erhalten werden konnte.

Bi-dichlorphenetylstibinsäure.

$$\left(C_2H_5O.C_6H_2Cl_2\right)_2 Sb \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash OH. \end{matrix}$$

Die Darstellung geschah in folgender Weise:

Das Chlorprodukt ward in wenig Äther gelöst, alsdann konz. Alkohol und darauf verdünnter Alkohol in nicht allzugrosser Menge hinzugethan. Der entstandene Niederschlag wurde nunmehr gesammelt und mit Alkohol genügend ausgewaschen. Die Mutterlauge hatte ich auch hier, analog den Erfahrungen, die ich bei der entsprechenden Anisyl-Verbindung gemacht hatte, — sie enthielt dort ausser einer grösseren Menge Stibinsäure auch die Verunreinigungen — fortgeschüttet Die erhaltene Säure bildete im trockenen Zustande eine weisse, amorphe Masse.

Eine Schmelzung der Säure unter gleichzeitiger Zersetzung trat bei 235° ein.

Von verdünnter Natronlauge wurde die Säure allmählich beim Erhitzen aufgelöst. Auf Zusatz von

stärkeren Säuren wurde sie wieder ausgefällt. Von alkoholischen Halogenwasserstoffsäuren wurde dieselbe unter Bildung der entsprechenden Halogenverbindung wieder in Lösung gebracht.

Da dem bei der Chloreinwirkung abgespaltenen Trichlorphenetol die Stellung 1, 2, 4, 6 zukam, so musste auch eine solche für die Bi-dichlorphenetylstibinsäure angenommen werden.

Analyse:

0,1533 gr Substanz ergaben 0,1668 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 26,94%	26,66%.

Nach dem erhaltenen Resultate war also die höher gechlorte Stibinsäure — das angewandte Chlorprodukt bestand ja vorwiegend aus einem Gemische von Bi-dichlor- resp. Bi-trichlorphenetylstibintrichlorid — in der salzsäurehaltigen, alkoholischen Mutterlauge als leichter löslich zurückgeblieben.

Da zur weiteren Untersuchung grössere Mengen Materials nicht mehr vorhanden waren, so musste ich von dem Versuche abstehen, auch die Bi-trichlorphenetylstibinsäure zu isolieren.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir während meines Studiums bewiesene Wohlwollen und für das grosse Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegengebracht hat.